

DERWENT-ACC-NO: 1986-267338

DERWENT-WEEK: 198641

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photocurable compsn. - contains  
photosensitiser with vinyl! or acryloyl polymerisable substituent

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON SODA CO[NIPS]

PRIORITY-DATA: 1985JP-0033544 (February 21, 1985)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 61192724 A</u>	August 27, 1986	N/A
013 N/A		
JP 92060483 B	September 28, 1992	N/A
014 C08G 059/18		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 61192724A	N/A	1985JP-0033544
February 21, 1985		
JP 92060483B	N/A	1985JP-0033544
February 21, 1985		
JP 92060483B	Based on	JP 61192724
N/A		

INT-CL (IPC): C08G059/18, C08G059/40 , C08G059/68 , C08L063/00 ,  
G03F007/032 , G03F007/038

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 61192724A

BASIC-ABSTRACT:

Photocurable compsn. contains (A) 100 pts. (by wt.) epoxy resin, (B) 0.1-5 pts. photosensitive aromatic onium salt, (C) 0.001-0.5 pts. photosensitiser having polymerisable substit. and (D) 5-50 pts. acrylic ester and/or methacrylic ester.

The component (A) is selected from alicyclic epoxy resin, bisphenol A epoxy

resin, bisphenol F epoxy resin, novolak epoxy resin, hydrogenated bisphenol A diglycidylether resin and epoxy polybutadiene. The component (B) used pref. is triphenylphenacyl phosphonium tetrafluoroborate, triphenylsulphonium hexafluoroantimonate or diphenyliodonium tetrafluoroborate. The component (C) is represented by formula X-Y (X is polymerisable substit. such as vinyl or acryloyl; Y is polynuclear aromatic cpd. such as naphthalene or anthracene or polynuclear heterocyclic cpd. such as quinoline or phthalazine).

USE/ADVANTAGE - Photocurable compsn. has excellent electric characteristics and adhesive property to liq. crystal and is useful as insulating material, resist material or adhesive or sealing material for indicating elements such as liq. crystal cell.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PHOTOCURABLE COMPOSITION CONTAIN PHOTSENSITISER  
POLYVINYL ACRYLYL  
POLYMERISE SUBSTITUTE

DERWENT-CLASS: A21 A85 E19 P84

CPI-CODES: A05-A01B1; A08-D01; A11-C02B; E05-G03A; E06-D02; E08-D02;  
E10-A01;  
E10-F02A2; E10-J02B4;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

B515 B713 B720 B744 B792 B814 B831 G010 G019 G108  
J5 J581 M121 M129 M136 M139 M144 M280 M320 M411  
M510 M520 M533 M540 M640 M772 M782 M903 Q130 Q345

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

C053 C100 C116 G010 G019 G100 K0 L7 L730 M1  
M121 M129 M142 M144 M280 M320 M414 M510 M520 M532  
M533 M540 M640 M772 M782 M903 Q130 Q345

Chemical Indexing M3 \*03\*

Fragmentation Code

A351 A940 A980 B105 B720 B752 B809 B831 C009 C100  
C720 C800 C801 C803 C804 C805 C806 C807 M411 M640

M772 M782 M903 Q130 Q345

Chemical Indexing M3 \*04\*

Fragmentation Code

D011 D012 D021 D022 D040 D621 D760 G020 G021 G040  
G221 G331 H7 H714 H715 H721 J581 M210 M212 M240  
M262 M281 M320 M412 M414 M510 M511 M520 M530 M531  
M540 M782 M903 Q130 Q343

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 5388U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 3003 0204 0206 0211 0218 0224 0159 0171 0226 0366 1093  
1239 1282

3183 3184 1335 1373 3083 1601 1615 2002 2015 2016 2020 2194 2198 2300  
2301 2439

2493 2548 2572 2622 3252 2682 2728 2738 3278 2805 3312

Multipunch Codes: 014 02& 040 060 08& 117 122 13- 135 137 140 15- 169  
174 18-

199 20- 204 220 221 222 226 228 231 240 336 341 353 359 400 42- 431  
44& 47& 473

477 48- 506 52- 524 532 536 54& 546 551 560 561 57& 59& 597 600 609  
623 627 649

658 688 720 722

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1986-115537

PAT-NO: JP361192724A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61192724 A  
TITLE: PHOTOCURABLE COMPOSITION  
PUBN-DATE: August 27, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAMASE, YUKIO

TAKAHASHI, EIJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON SODA CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP60033544

APPL-DATE: February 21, 1985

INT-CL (IPC): C08G059/68, C08L063/00

US-CL-CURRENT: 522/25

ABSTRACT:

PURPOSE: The titled composition excellent in dissolution behavior electrical property and suitability as crystal, prepared by mixing an epoxy resin with a photosensitive aromatic onium salt, a specified sensitizer and a (meth)acrylate ester.

CONSTITUTION: 100pts.wt. epoxy resin (A) having at least two oxirane rings in the molecule is mixed with 0.14~5pts.wt. photosensitive aromatic onium salt which acts as a cationic polymerization initiator for component A, 0.001~0.5pt.wt. sensitizer which is a compound of the formula X-Y [wherein X is a polymerizable substituent such as a vinyl (ether),

isopropenyl, (meth)  
acryloyl or allyl, Y is a polymerizable aromatic compound such as  
naphthalene  
or anthracene or a polynucleus heterocyclic compound such as  
quinoline or  
phthalazine] or a derivative formed by introducing a substituent such  
as OH or  
NH<SB>2</SB> into the compound and has an absorption in the  
ultraviolet and  
visible regions of 320~500nm and 5~50pts.wt. (meth)acrylate  
ester and,  
optionally, a solvent, a reactive diluent and various modifying  
additives.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

② 公開特許公報(A)

昭61-192724

⑨ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 G 59/68  
C 08 L 63/00

識別記号

101

庁内整理番号

6946-4J  
6946-4J

④ 公開 昭和61年(1986)8月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

④ 発明の名称 光硬化性組成物

② 特 願 昭60-33544

② 出 願 昭60(1985)2月21日

⑦ 発 明 者 山 瀬 幸 雄 市原市有秋台東2丁目4  
⑦ 発 明 者 高 橋 栄 治 市原市有秋台東2丁目4  
⑦ 出 願 人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号  
⑦ 代 理 人 弁理士 伊藤 晴之 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

光硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (A) エポキシ樹脂 100重量部、

(B) 光感知性芳香族オニウム塩

0.1～5重量部、

(C) 重合可能な置換基を有する増感剤

0.001～0.5重量部、

および

(D) アクリル酸エステルおよび/またはメタク

リル酸エステル 5～50重量部

を必須の成分として含有してなることを特徴とする光硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は改善された溶出特性を有する光硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、電気機器用の絶縁材料、レジスト材料、特に液晶セルなど平

面型表示素子製造における封着、封止材料等として使用するのに適した電気的特性と接着性および液晶適性を有する硬化物を与える光硬化性組成物に関するものである。

(従来の技術)

近年、光照射により樹脂を硬化させるプロセスが省エネルギーや作業性の点から注目を集めている。中でもエポキシ樹脂の光カチオン重合はエポキシ樹脂の選択範囲の広さや硬化における収縮がアクリルの光ラジカル重合に比べて少ないことなどから構造適用性に起因する高いT<sub>g</sub>や高い接着強度が発現されることが期待されている。

こうした先行技術文献としては特公開52-14277号、特公開52-14278号、特公開52-14279号公報などが挙げられるが、上述の単なるエポキシ樹脂-光感知性オニウム塩の組合わせでは硬化速度が遅く、また肉厚硬化時における内部硬化性が不足し、接着剤としての製造プロセス利用や画像形成プロセスには使用できない欠点を有していた。

## 明細書の淨容(内容に変更なし)

また、硬化速度を促進するために光開始剤であるオニウム塩を多く使用した場合には、芳香族オニウム塩の分解生成物が多く生じ、これが絶縁用途では電気的特性を、メッキレジスト材料としてはメッキ液汚染性を、さらに液晶封着材としては液晶適性を大きく悪化させる原因となっていた。

一方、光感知オニウム塩を有効利用し、かつ硬化速度を改善する試みとして増感剤の使用が検討されてきた。こうした先行技術文献として特開昭59-147001号公報およびエス・ピー・パパス (S.P.Pappas et.al) 等 : フォトグラフィック・サイエンス アンド エンジニアリング (Photographic Science and Engineering) 23, (3), 140 (1979) が例示される。

本発明の著者らによる検討から、この増感系ではオニウム塩使用量を適正化することにより硬化速度の改善とオニウム塩の分解生成物の量を減ずることが可能となったが、硬化物は逆に低分子増感剤を内包することになり、またオニウム塩の分解生成物も量は減じられたものの依然として硬化物中に含まれるためこれら低分子化合物の溶出が電気的特性、メッキ液汚染性および液晶適性など

の点から依然問題となっていた。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、前述した従来技術の問題点がいずれも光硬化後の硬化物中に溶出性の低分子を多く内包すること起因した点に鑑み、硬化物中に残留する溶出性の低分子の量を減少させる組成物を見い出すことにより電気特性、メッキ液汚染性および液晶適性の優れた硬化物を与える光硬化性組成物を提供することにある。

## 〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、前述した点に鑑みて調査検討を重ねた結果、エポキシ樹脂の芳香族オニウム塩による光カチオン重合系に重合可能な置換基を有する増感剤成分を加えることにより、従来のエポキシ-オニウム塩のみの場合と比較して硬化速度が速く、内部硬化性が良好な組成物が得られ、この系の組成物では最速硬化物を与えるオニウム塩添加量が増感剤を加えない場合より減少し、また光照射して得た硬化物からの増感剤の溶出は、重合可能な置換基を持たない増感剤を使用した場合

に比べて少ないことを見い出し、また同時に、この系の組成物の重合系に芳香族オニウム塩の光分解によって生成するラジカルによって重合を開始するアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルモノマー成分を加えることにより、さらに硬化速度が速く、内部硬化性が良好となり、加えて芳香族オニウム塩の光分解物の溶出が著しく減少することを見い出して本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、エポキシ樹脂の(A)成分100重量部、光感知性芳香族オニウム塩の(B)成分0.1~5重量部、重合可能な置換基を有する増感剤の(C)成分0.001~0.5重量部およびアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステル(D)成分5~50重量部を必須の成分として含有してなる光硬化性組成物で、活性エネルギー線の照射によって迅速に硬化する光硬化性組成物である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられる(A)成分のエポキシ樹脂とは、樹脂の内部、末端または環状構造のいずれかに2

個以上のオキシラン環を有する化合物であり、例えば嚮本邦之: "エポキシ樹脂", 日刊工業新聞社(1976)の第2章から第5章に記載されている化合物が使用可能である。特に有用なエポキシ樹脂としては、

## 1)脂環型エポキシ樹脂、例えば、

ユニオンカーバイド社(U.C.C.)の商品名ERL-4221、同4289、同4206、同4234、同4205、同4299、UVR-6100;

チバガイギー社の商品名CY-179、同CY-178、同CY-180、同CY-175;

デュPontの商品名CX-221、同CX-289、同CX-206、同CX-301、同CX-313;

ダイセル社の商品名セロキサイド-2021

## 2)ビスフェノールA型エポキシ樹脂、例えば、

油化シェルエポキシ樹脂の商品名エピコート827、同828、同834、同836、同1001、同1004、同1007;

チバガイギー社の商品名アララダイドGY252、同GY250、同GY260、同GY280、同6071、同6084、

同6097；

ダウ・ケミカル社の商品名 DER 330、同 331、同 337、同 661、同 664；

大日本インキ化学工業株式会社の商品名エピクロン 800、同1010、同1000、同3010；

京都化成株式会社の商品名エポトート YD-128、同 YD-134、同 YD-8125

Ⅲ)ビスフェノールF型樹脂、例えば、

油化シェルエポキシ樹脂の商品名エピコート 807

；

京都化成株式会社の商品名エポトート YDF-170；

大日本インキ工業株式会社の商品名エピクロン 830、同 831

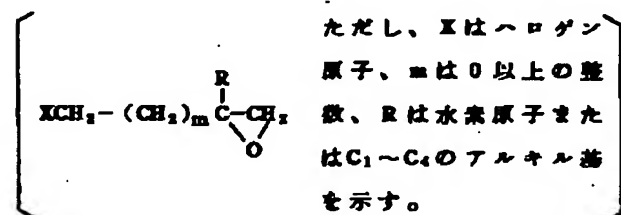
Ⅳ)ノボラック型エポキシ樹脂、例えば、

油化シェルエポキシ樹脂の商品名エピコート 152、同 154；

ダウ・ケミカル社の商品名 DEN-431、同 438、同 439；

テバガイギー社の商品名 EPN-1138、ECN-1235

ンなどの他のモノマー類の混合物をナトリウム、リチウムなどのアルカリ金属触媒の存在下で低温においてリビングアニオン重合を行って得られる反応中間体（リビングポリマー）を、一般式



で示されるハロゲン化アルキレンオキサイド、例えば、エピクロルヒドリンで処理し、重合体鎖末端にエポキシ基を導入して得られた末端エポキシ化ブタジエン系ポリマーなどが挙げられる。また、前記エポキシ樹脂を多価アルコール、多価アミンおよび多価カルボン酸などで鎖延長した樹脂などが使用可能である。これら(A)成分の各種エポキシ樹脂は単独で使用してもよく、または2種以上の混合系で使用してもよい。

本発明に用いられる(B)成分の光感知性芳香族オ

大日本インキ化学株式会社の商品名エピクロン N-740、同 N-680、同 N-695、同 N-565、同 N-577

V)水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル樹脂、例えば、

旭電化工業株式会社の商品名アデカレジン EP-4080

VI)エポキシ化ポリブタジエン

a)ブタジエンホモポリマーまたはブタジエンコポリマー（以下ブタジエン系ポリマーと略記する）を有機過酸化物で処理し誘成単位中の二重結合をエポキシ化して得られたエポキシ化ポリブタジエン、

例えば、1,2-ポリブタジエンを過酢酸で処理して得られるエポキシ化ポリブタジエン BF-1000、BF-2000（アデカアーガス株式会社の商品名）など

b)重合時のテロメリ化によって分子末端にエポキシ基を導入された末端エポキシ化ブタジエン系ポリマー、

例えば、ブタジエン単独あるいはこれと共重合性を有するペンタジエン、ヘキサジエン、イソプレ

ニウム塩としては、特公昭52-14277号公報に示される第Ⅷ族元素の芳香族オニウム塩、特公昭52-14278号公報に示されるⅨ族元素の芳香族オニウム塩および特公昭52-14279号公報に示される第Ⅴ族元素の芳香族オニウム塩が使用できる。

さらに具体的には、例えば、

テトラフルオロホウ酸トリフェニルフェニルホスホニウム、

ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム、

テトラフルオロホウ酸ジフェニルロードニウムなどが使用可能である。

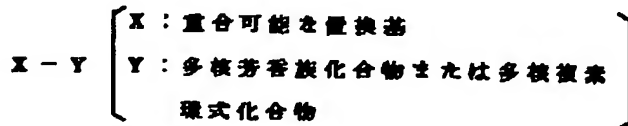
これらオニウム塩は紫外、可視光線などの活性エネルギー線の照射によりルイス酸を放出し、これがエポキシのカチオン重合を開始させるものである。光感知性芳香族オニウム塩(B)成分の使用量は(A)成分100重量部に対し、0.1~5重量部であり、好ましくは0.5~4重量部である。オニウム塩の添加が0.1重量部未満の場合、活性エネルギー



一酸化による硬化が不足し、硬化物のT<sub>g</sub>が低くバリアー性が不足する。一方、添加が範囲の上限5重量部より多い場合、芳香族オニウム塩の分解物が光硬化後の樹脂中に残留しこれが溶出し電気的特性、メッキ液汚染性、液晶適性を悪化させる。

(A)成分のエポキシ樹脂に対して上配の芳香族オニウム塩の相溶性が不足する場合はオニウム塩を適当な溶剤、例えばアセトニトリル、プロピレンカーボネート、セロソルブ類溶剤に溶解して用いることができる。

本発明に用いられる(A)成分の重合可能な置換基を有する増感剤とは、下式によって示される320～500nmの紫外、可視領域に吸収を有し、分子中に重合可能な置換基を有する多核芳香族化合物の誘導体および多核複素環式化合物の誘導体である。



重合可能な置換基Xとしては、例えばビニル、

増感剤(A)成分の使用量は(4)100重量部に対して0.001～0.5重量部である。増感剤の上記最大限度0.5重量部を超えると重合可能な置換基を有するにもかかわらず、硬化物からの溶出成分が大となり諸特性が低下する。また硬化に際しては、むしろ硬化性が不良となる傾向がある。一方、上記最少限度の0.001重量部より少ない場合には増感剤添加効果、すなわち硬化性の改良および硬化物の特性向上効果などが顕著ではない。

本発明に用いられる(A)成分のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル単量体としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールのジ(メタ)アクリレートまたはジメタクリレート(以下、アクリレートまたはメタクリレートを(メタ)アクリレートと略記する)、ポリプロピレングリコールのジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールのジ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ブトキシ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブ

ビニルエーテル、イソプロペニル、アクリロイル、メタクリロイル、アリル、エポキシ、グリシジル基、あるいはシクロオルソエステル類、スピロオルソエステル類、スピロオルソカーボネート類を含有する置換基が例示される。

多核芳香族化合物または多核複素環式化合物Yとしては、例えば

多核芳香族化合物として

ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ナフトセン、ペリレン、ペンタセンなど；

多核複素環式化合物として

キノリン、フタラジン、キノキサリン、アタリジン、フェナジン、フェナントロリン、フェノチアジン、エオシン、メチルエオシンなど；

誘導体として上記化合物に

ヒドロキシ、メトキシ、アミノ、カルボキシル、ニトロ、クロロ、ブロモなどの置換基を単独または複数個、または2種以上の複数個を導入した化合物など

が例示される。

ロピル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレートの如き分子内に1個以上のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する化合物が使用できる。これらの各種アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル単量体は単独で使用してもよく、または2種以上を併用してもよい。このアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル単量体の使用量は(A)成分100重量部に対して5～50重量部、好ましくは15～40重量部である。(A)成分上記最大限度の50重量部を超えると光硬化に際して硬化物の収縮が大きくなり、この結果接着力が低下する。一方、上記最少限度の5重量部よ

り少い場合には開始剤分解ラジカルの捕捉が不充分となり、硬化物からの溶出成分が増大する。

また、本発明に係る樹脂組成物には用途によりその作業性を向上させる目的で溶剤を使用することが可能であるが、この溶剤としては、ケトン系、エステル系、エーテル系、脂肪族または芳香族炭化水素に属する各種溶剤類が用いられる。

溶剤の使用量は組成物中に含まれる重量比が、好ましくは20重量%以内である。本発明に係る樹脂組成物には、組成物の粘度を低下させるため、または反応性を調整するために分子中にエポキシ基を1個以上有する反応性希釈剤を配合することができ。ここで言う反応性希釈剤としては、例えばブタグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エタニルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-ブタフェニルグリシジルエーテル、グリセリングリシジルエーテル、ネオペンタグリコールジグリシジルエーテルなどが使用可能である。

反応性希釈剤の配合量は本発明の目的である良

銀灯、超高压水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザーが例示される。

他の硬化に使用可能な活性エネルギー線としてX線、電子線などが挙げられる。また、本組成物は活性エネルギー線の照射のみでも十分硬化し目的にかなり特性を示すが、照射後に加熱チャンバー中に放置することにより、さらに良好な特性を得ることができる。

この温度範囲としては、50～80℃で2～20時間が例示される。

なお、本発明による光硬化性組成物は保護用および絶縁用被覆、印刷インク、封止剤、フォトレジスト、ソルダーレジスト、ポッティング、ラミネート用接着剤およびその他各種の接着剤として使用される。特に液晶セルなどの平面型表示素子のガラスセル形成用接着剤として有用である。

#### 〔作用〕

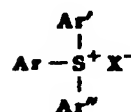
光カチオン開始剤である芳香族オニウム塩の開始機構は次の式に示すものであり、例えばスルホニウム塩の場合を例示すると、

好な硬化物特性、接着性を損わない範囲で使用されるが、好ましくは(A)成分100重量部に対して20重量部以内である。

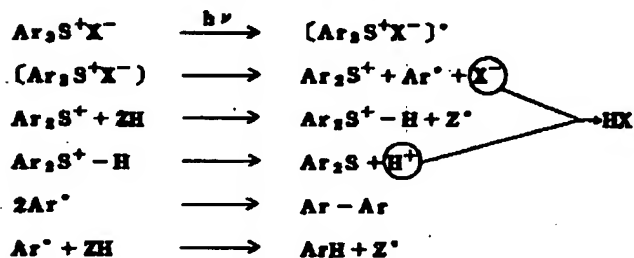
さらにまた、本発明に係る樹脂組成物には、物性の改善あるいは用途などの必要に応じて種々の改質添加剤を配合することができる。

例えば、液晶セルの製造の際に液晶セル間に適当な間隔を保持させるための粒状または針状のスペーサー；シリカおよびガラスビーズなどのフィラー；接着性および耐湿性を向上させるためのシリコン系あるいはチタネート系、その他のカップリング剤；スクリーン印刷性を付与するためのアエロジル、ペントンをなどのチタソトロピック性付与剤；フロラードなどのレベリング剤；水酸化アルミニウム、水酸化バリウムなどの体質顔料；さらに石油樹脂、ロジン、ナイロン、アクリル樹脂などの改良高分子物質を配合することもできる。

本発明に係る樹脂組成物を硬化させるには、波長320～500nmの紫外線および可視光線が有効である。この光源としては低圧水銀灯、高圧水



(ここで、X<sup>-</sup>はBF<sub>4</sub><sup>-</sup>またはPF<sub>6</sub><sup>-</sup>またはAsF<sub>6</sub><sup>-</sup>またはSbF<sub>6</sub><sup>-</sup>を示し、Ar、Ar'、Ar''は1個の芳香族炭化水素基を示す。)



芳香族オニウム塩は光の照射によって分解し、式中のHXで示したカチオン重合能力を有するプロトン酸を放出する。この光分解反応は、式中Ar<sub>2</sub>S<sup>+</sup>で例示したカチオン部の紫外光、可視光の吸収により生起する。しかしながら、このカチオン部はJ.V.Crivello et. alの報告；"Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition" 17, 977-999 (1979)によって示されるように通常300nm以下の紫外短波長に最大吸収波長（吸収ピーク

明細書の浄書(内容に変更なし)

頂点の波長以下  $\lambda_{max}$  と称す。単一化合物に複数個ある場合がある。)を有する。

このため光硬化に多く利用される光源である水銀灯の輝線: i 線 (365 nm) や g 線 (436 nm) かよび近年利用が検討されているアルゴンレーザーの照射ではカチオン重合を開始しなかった。またこれら  $\lambda_{max}$  における芳香族オニウム塩の分子吸光係数は 20000 程度と諸光源の波長におけるエネルギー分布を考慮した場合大きな値であった。

この理由から本組成物の主たる用途の一つであるガラスセル形成用接着剤としては、300 nm 以下の光を大部分吸収するソーダガラスを透過して組成物の硬化を行うために長時間の光照射が必要であった。

また種々の用途の中には、場合によっては 1 mm 厚程度の肉盛りを要求されるために前述の  $\alpha$  の大きさをから組成物内部での光の減衰が大きく、従って内部におけるカチオン重合の活性種の発生量が少なかった。従って内部硬化性が不良であったり、これを改良するために溶出成分を増加させること

明細書の浄書(内容に変更なし)

する増感剤を使用した場合、光照射により組成物が硬化する段階で増感剤が化学的結合により硬化物にとりこまれるためにこの硬化物からの溶出は極めて低水準であり、経時的にも増加しないことがわかった。

一方、芳香族オニウム塩を用いた光カチオン重合系では、前式において生成したプロトン酸が重合末端として拡散していくために、単に電子移動のみで重合末端が拡散していくラジカル重合と比較して反応速度が遅かった。この改善の目的で前式で示したプロトン酸の生成過程において生じたラジカルによりアクリルまたはメタクリルの重合を開始させる方法がダブリュー・シー・パーキンス (W.C. Perkins) : ジャーナル、オブ・ラデイエーション・キューリング (Journal of Radiation Curing), 8, (1), 16 (1981)\* に示されている。著者らはこうしたエポキシ光カチオン重合、アクリルラジカル重合複合系をさらに検討した結果、光カチオン重合系硬化物からの溶出成分は GPC (ゲル・パーミエーションクロマトグラフィ) による分析結果から、光開始剤芳香族オニウム塩の光分解物と推定される三種の化合物

を承認の上で芳香族オニウム塩を増加させるなど根本的に感光性を向上させる改良が求められていた。

感光性樹脂ではその感光波長域を拡大する目的で増感剤 (photosensitizer) を使用することが知られている。これらの多くはラジカルの関与する重合系であるが、光カチオン重合においても有効性が認められるという知見がエス・ピー・パッパス (S.P. Pappas et al) 等 : フォトグラフィック・サイエンス アンド エンジニアリング (Photographic Science and Engineering) 23, (3), 140 (1979)\* および米国特許第 4,069,054 号に示されている。

こうした増感剤添加の有効性は単に前述の硬化性、感光波長域の拡大のみならず、組成物内部における光開始剤の有効利用の点から光開始剤に起因する硬化物からの溶出成分を低減するという点からも有効である。

しかしながら、こうした低分子増感系では低分子置換化合物である増感剤自体が硬化物から溶出することが著者の検討から明らかとなった。またこの低分子増感剤に換えて重合可能な置換基を有

であることが判明した。すなわち、光開始剤の増感に対しこの三種の GPC ピーク高さは比例して増感した。

エポキシ光カチオン系へのアクリルかよび/またはメタクリル系モノマーの添加では、前述の芳香族オニウム塩の開始機構で示した  $(Ar_3S^+X^-)^+$ ,  $Ar^+$ ,  $2^+$  などのラジカルを捕捉し、アクリル重合の末端に固定する効果が考えられた。この観点からアクリルかよび/またはメタクリル系モノマーの添加による溶出成分の量を GPC 分析の UV デテクターピーク高さから検討し、その結果として第 1 図に示す結果を得、また第 1 図には本発明である重合可能な置換基を有する増感剤を用いた場合も示した。

第 1 図から、アクリル系モノマーの添加による溶出成分の低下がみられる。このうち、165 カウントと 170 カウントの溶出成分はアクリル系モノマーの添加により溶出が著しく抑制されることから、開始剤分解ラジカルの捕捉効果であると考えられる。ここで捕捉するラジカルは、いずれ

も再結合停止により低分子芳香族化合物を生成することから、こうしたモノマー添加を行わなかった場合と比較して本発明系が良好な溶出特性を示すことは明らかである。

本発明の組成物における増感剤添加効果は、前述の溶出の問題から前報の文献に使用されている様な単に硬化時間の短縮を調べる方法では適正条件を評価することができない。ここで本発明者らは硬化物フィルムの動的粘弾性の温度分散を測定しこれによって得られる硬化物の $T_g$ および架橋点間分子量によって増感剤添加の有効性を評価し、第2図に増感剤添加量と硬化物の $T_g$ と架橋点間分子量( $M_c$ )との関係を示した。

第2図から増感剤の添加により、 $T_g$ は上昇し架橋点間分子量( $M_c$ )は低下する。相方の曲線は極大を持ち増感剤の添加量がさらに増加すると $T_g$ は徐々に低下し $M_c$ は増加する。

このことから、増感剤の添加は硬化物特性を向上させる効果があることは明らかである。また増感剤の過剰の添加は硬化物特性を低下させること

から増感剤の使用量には適切な範囲があることが明らかである。

また、増感剤の溶出挙動については増感剤に着目したGPC分析から判定し、第3図に重合可能な置換基を有する増感剤と有しない増加剤を用い、その添加量を変えた組成物から得られる硬化物を抽出した場合の増感剤添加量—増感剤溶出量の関係を示した。第3図から、明らかなように重合可能な置換基を有する増感剤を使用することにより増感剤の溶出が著しく抑制される。また、第1図においてGPC 1 & 5 カウントのピークはアクリル系モノマーの添加によって大きな減少をみせないことから、光開始剤のラジカル分解物以外の分解物と推定されるがアクリル系モノマー未添加の場合と比較してアクリル系モノマーの添加さらに重合可能な置換基を有する増感剤添加に従って漸減する。前者はアクリル系モノマーの添加により硬化物の架橋度が上ったため、後者は増感剤の使用により系の反応率が上り架橋度が上ったために硬化物からの溶出が物理的に抑制されたためである。

以上より、本発明の組成物を光照射して得た硬化物は化学的、物理的な作用によって溶出が低減されることから硬化物からの溶出が原因で使用されなかった分野において有用であることは明らかである。

#### 〔実施例〕

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例のみに限定されるものでない。なお、例中の部は重量部である。

#### 実施例1

アニオンリビング法により製造された分子量約1500の1,2-ポリブタジエンを過酢酸によって処理して得られた本発明の(A)成分に該当するエポキシオキシラン酸素含量7.7%のエポキシ化1,2-ポリブタジエンBF-1000(アデカア—ガス機の商品名)50部と同じく(A)成分に該当する脂環型エポキシ樹脂EPL-4299(U.C.C社商品名)50部をよく混合する。次いで(B)成分のヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム(プロピレンカーボネート50%溶液)1部、増感

剤(C)成分ビニルアントラセンを第1表に示す量で添加量を変えて加え、次いでアクリル酸エステル(B)成分のトリメタロールプロパントリアクリレート20部を加えてよく混練して第1表に示す本発明の光硬化性組成物(1-A)~(1-D)を得た。

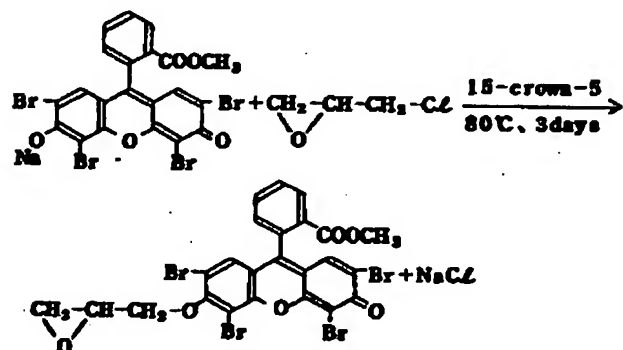
#### 実施例2

エポキシ化ポリブタジエンBF-1000 50部と脂環型エポキシ樹脂EPL-4299 50部、アクリル酸エステルのトリメタロールプロパントリアクリレート20部、増感剤のビニルアントラセン0.1部を加えて混合する。さらに光感知性オニウム塩のヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム(プロピレンカーボネート50%溶液)を各々0.5、2.0部加えてよく混練して第1表に示す本発明の光硬化性組成物(2-A)~(2-B)を得た。

#### 実施例3

予め、メチルエオシン20.5部とエピクロルヒドリン11.1部を環流冷却器、温度計、および攪拌装置を備えた4つ口フラスコにとり、溶剤ジメ

ナールムアミド50部、触媒クラウンエーテル(15-crown-5)0.7部の存在下にて80℃で3日間反応させた後、水洗→ジエテルエーテルによる抽出→再結晶を経て19.5部の重合可能な置換基を有する増感剤メチルエオキシングリシジルエーテルを得た。



次にエポキシ含量17.5を有するビスフェノールA型エポキシ樹脂エポトートYD-8125(東都化成物商品名)100部、テトラフルオロエタナトリフェニルフェナシルホスホニウム(プロピレンカーボネート50部溶液)2部、上記で合成し

組成にて第1表に示す配合量でよく混練して本発明特許請求の範囲を逸脱した第1表に示す光硬化性組成物(6-A)~(6-G)を得た。

#### 比較例4

実施例3の組成から増感剤メチルエオキシングリシジルエーテルのみを除いた組成をとりよく混練して本発明特許請求の範囲を逸脱した第1表に示す光硬化性組成物(7)を得た。

#### 比較例5

実施例3の組成から重合可能な置換基を有する増感剤メチルエオキシングリシジルエーテルを除き、代りに重合可能な置換基を有さない増感剤メチルエオキシ0.01部を加え、よく混練して第1表に示す本発明特許請求の範囲を逸脱した光硬化性組成物(8)を得た。

以上の実施例1~3、比較例1~5で得られた(1-A)~(1-D)、(2-A)、(2-B)、(3)、(4)、(5-A)~(5-D)、(6-A)~(6-G)、(7)および(8)の各光硬化性組成物を用いて硬化特性、および硬化物特

性重合可能な置換基を有する増感剤メチルエオキシングリシジルエーテル0.01部、グリシジルメタクリレート1.5部を混合しよく混練して第1表に示す本発明の光硬化性組成物(3)を得た。

#### 比較例1

実施例1の組成から増感剤ビニルアントラセンのみを除いた組成をとりよく混練して本発明特許請求の範囲を逸脱した光硬化性組成物(4)を得た。

#### 比較例2

実施例1の組成から重合可能な置換基を有する増感剤であるビニルアントラセンを除き、代りに重合可能な置換基を有さない増感剤アントラセンを第1表に示す量で添加量を変えて加えた後、よく混練して本発明特許請求の範囲を逸脱した第1表に示す光硬化性組成物(5-A)~(5-D)を得た。

#### 比較例3

実施例1、2の組成からビニルアントラセンのみを除いた組成、およびビニルアントラセンとトリメチロールプロペントリアクリレートを除いた

性を次の方法で測定した。

#### <硬化特性および硬化物特性>

実施例および比較例で得られた光硬化性組成物(1-A)、(3)、(4)、(6-B)、(7)および(8)をJIS-G-3303ブリキ板上に6mlドクターブレードを用いて塗布し、高圧水銀ランプ(80W/cm)を用いて10cmの距離から所定時間光照射を行い硬化塗膜を得、鉛筆硬度を測定した。また、これらのはくりフィルムを用いて動的粘弾性測定装置レオバイロンDDV-II-BA(東洋ボールドウィン製)により変位±0.025mm、周波数35Hz、昇降速度2℃/minで粘弾性を測定し、その結果得られた硬化物のTgおよび架橋点間分子量(但し、Tgは便宜的に損失弾性率(E'')のピーク温度を用い、架橋点間分子量はゴム弾性理論から求めた。)、また、上記のはくりフィルムをTHF50重量倍で40℃、150時間抽出を行ってGPC(ゲル・パーミエーションクロマトグラフィー)分析を行い、そのUVデテクターピーク高さから求めた硬化物の低分子物質の溶出量等につ

いて調べ、これらの結果を第2表に示した。

さらに、固成分の光開始剤の添加量を変えた光硬化性組成物である〔2-A〕、〔1-A〕、〔2-B〕、〔6-A〕～〔6-G〕を用いて前記方法に準じ（但し、70秒光照射で硬化塗膜を形成）て硬化物の光開始剤分解物の溶出量を求め、光開始剤添加量と硬化物の光開始剤分解物溶出量との関係を第1図に示し、また固成分の重合可能な置換基を有する増感剤ビニルアントラセンと有しないアントラセンを用い、その添加量を変えた光硬化性組成物の〔1-A〕～〔1-D〕、〔5-A〕～〔5-D〕および無添加系〔4〕について前記方法に準じ（但し、35秒光照射で硬化塗膜を形成）て硬化物の増感剤溶出量を求め、増感剤添加量と硬化物の増感剤溶出量との関係を第3図に示した。

さらにまた、前記増感剤ビニルアントラセン添加量を変えた光硬化組成物の〔1-A〕～〔1-D〕および無添加系〔4〕について前記方法に準じ（但し、35秒光照射で硬化塗膜を形成）て硬

化物のT<sub>g</sub>および架橋点間分子量を求めて増感剤添加量と硬化物のT<sub>g</sub>、架橋点間分子量（Mc）との関係を第2図に示した。

#### <液晶セル封着特性測定>

常法によりイオン拡散防止処理、電極形成および配向処理を行ったガラス板に、実施例1、および比較例1、3で得られた〔1-A〕、〔4〕、〔6-B〕の各組成物にナタソトロピック性を与えるためにリン片状シリカであるアエロジルφ380を組成物100部に対して10部加えてよく混練し、スクリーン印刷インク状としたもの（各々〔1-A〕'、〔4〕'、〔6-B〕'とする）をスクリーン印刷によりセル外周の形に塗布した。次に、先に用いた同じ処理ガラス板を上に乗せて圧着した。これを圧着状態のまま高圧水銀ランプ（80 W/cm）を用いて1.0cmの距離から所定時間光照射し組成物を硬化させた。次に、真空法により液晶を封入し〔1-A〕'を用いて製造されたセルには〔1-A〕、以下同様に〔4〕'には〔4〕、〔6-B〕'には〔6-B〕の組成物を使用して液晶

注入口を封止し、高圧水銀灯（80 W/cm）を用いて1.0cmの距離から所定時間光照射し組成物を硬化させて液晶セルA～Cを作製した。次いで、このように作製して得られた液晶セルの各試料A～Cについて封止性、高湿および高湿高湿耐久性、液晶セル駆動電圧値変化率、耐冷熱サイクル性などの性能試験を行い、その結果を第3表に示した。

#### <ノックレジスト適性>

実施例3および比較例4、5で得られた〔3〕〔7〕〔8〕の組成物をガラス基板上に30μmの厚さに塗布し高圧水銀ランプ（80 W/cm）を用いて1.0cmの距離で所定時間光照射し組成物を硬化せしめ、硬化物D～Fを得た。このD～Fの試料を無電解銅メッキ浴10時間浸漬の有無および40℃、95%RH×96時間の耐湿経時の有無の後、導電性インキを用い、くし歯型パターンを印刷して表面抵抗を測定した。この結果を第4表に示した。

## 第 1 表

実施例 比較例	光硬化性 組成物	組 成 配 合				
		(A) 成 分	(B) 成 分	(C) 成 分	(D) 成 分	その他成分
実施例 1	(1-A)	BF-1000 50部 ERL-4229 50部	ヘキサフルオロアンチモン酸 * トリフェニルメチルホウ酸 1部	ビニルアントラセン 0.01部	トリメチロールプロパン トリアクリレート 20部	—
	(1-B)	・	・	0.05部	・	—
	(1-C)	・	・	0.1部	・	—
	(1-D)	・	・	0.2部	・	—
実施例 2	(2-A)	・	0.5部	0.01部	・	—
	(2-B)	・	2部	・	・	—
実施例 3	(3)	YD-8125 100部	ナトラフルオロホウ酸 * トリフェニルメチルホウ酸 2部	メチルエオキシソール グリシジルエーテル 0.01部	グリシジルメタクリ レート 1.5部	—
比較例 1	(4)	BF-1000 50部 ERL-4229 50部	ヘキサフルオロアンチモン酸 * トリフェニルメチルホウ酸 1部	—	トリメチロールプロパン トリアクリレート 20部	—
比較例 2	(5-A)	・	・	—	・	アントラセン 0.01部
	(5-B)	・	・	—	・	0.05部
	(5-C)	・	・	—	・	0.1部
	(5-D)	・	・	—	・	0.2部

実施例 比較例	光硬化性 組成物	組 成 配 合				
		(A) 成 分	(B) 成 分	(C) 成 分	(D) 成 分	その他成分
比較例 3	(6-A)	BF-1000 50部 ERL-4219 50部	ヘキサフルオロアンチモン酸 * トリフェニルメチルホウ酸 0.5部	—	—	—
	(6-B)	・	1部	—	—	—
	(6-C)	・	1.5部	—	—	—
	(6-D)	・	2部	—	—	—
	(6-E)	・	0.5部	—	トリメチロールプロパン トリアクリレート 20部	—
	(6-F)	・	1部	—	・	—
	(6-G)	・	2部	—	・	—
比較例 4	(7)	YD-8125 100部	・	2部	—	アクリルメタクリレート 1.5部
比較例 5	(8)	・	2部	—	・	メチルエオキシソール 0.01部

〔注〕\*：プロピレンカーボネート50部溶液

第 2 表

	実施例1	比較例1	比較例3	実施例3	比較例4	比較例5
光硬化性組成物系	〔1-A〕	〔4〕	〔6-B〕	〔3〕	〔7〕	〔8〕
ポットライフ (室温)	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上
硬化時間 1) (秒)	20	35	100	35	60	45
鉛筆硬度	4H	4H	5H	6H	6H以上	6H
T <sub>g</sub> (℃) 2)	79.1	78.8	82	111	93	107
架橋点分子量 2)	183	256	400	180	225	193
厚膜硬化性 3) (1mm厚)	○	△	×	○	○	○
長波長硬化性 4) (1mm厚)	○	×	×	○	×	○
溶出性 5)	○	△	×	○	△	×

〔注〕1) 高圧水銀ランプ (80W/cm)、距離10cmによる光照射時間

2) 動的粘弾性の測定による

3) プリヤ板上に組成物を1mm厚に塗布し、表記硬化条件で光照射した場合の内部硬化性

○：完全硬化 △：流動性はないが軟い ×：流動性あり

4) 390nmに於けるカット率50%のフィルターを介して、上記条件で光照射した場合の内部硬化性 評価は3)に同じ

5) 低分子物質の溶出が著しく減じた系を○、溶出は減じたが不十分な系を△とした。

第 3 表

試料	本発明例		比較例	
	A		B	C
周知樹脂 光硬化性組成物系	〔1-A〕'		〔4〕'	〔6-B〕'
硬化時間 1) (秒)	20		40	100
注入口封止 光硬化性組成物系	〔1-A〕		〔4〕	〔6-B〕
硬化時間 1) (秒)	20		35	70
注入口封止性	良好		良好	良好
高湿耐久性 (80℃×400時間)	異常なし		異常なし	異常なし
高湿高価耐久性 (80℃、90%RH×400時間)	異常なし		異常なし	一部液晶配向不良
高湿高価使用後の 液晶セル駆動電流 値変化率 (%) (80℃、90%RH×400時間)	75		140	330
耐冷熱サイクル性 (-40~80℃、30サイクル)	異常なし		異常なし	異常なし
試料作製条件		性能試験結果		

〔注〕

1) 高圧水銀ランプ (80W/cm)、距離10cmによる光照射時間

2) 電流値変化率 (%) =  $\frac{I_A - I_0}{I_0} \times 100$

I<sub>0</sub>：液晶セル初期電流値

I<sub>A</sub>：80℃、90%RH×400時間後の液晶セル電流値



表 4 数

表面抵抗 試験	本発明例 D	比較例 E	比較例 F
光硬化性組成物	(3)	(7)	(8)
硬化時間(秒)	25	60	45
表面抵抗(Ω)	無阻	$2.8 \times 10^{12}$	$2.1 \times 10^{14}$
	40℃、95%RH、96時間後	$2.3 \times 10^{13}$	$7.8 \times 10^{12}$
	無電解液メッキ後10時間後	$5.0 \times 10^{11}$	$4.8 \times 10^{12}$
	無電解液メッキ後10時間の後40℃、95%RH、96時間後	$1.1 \times 10^{11}$	$1.7 \times 10^{12}$

(注) 1) 高圧水銀ランプ(80W/cm)、距離10cmによる光照射時間

(4)および(5-A)~(5-D)の硬化物の抽出試験から得た増感剤の溶出量を増感剤添加量に対してプロットした図である。

なお、第3図では増感剤の違いによる吸光係数を補正してUVアブテクトーピークとして表現した。

出願人 日本曹達株式会社  
代理人 伊 藤 晴 之  
代理人 横 山 吉 美

### 〔発明の効果〕

本発明で得られた光硬化性組成物は、第1図、第3図で示されたように従来技術のエポキシ光カチオン系と比較して溶出成分を低減する。また第2図、第1表で示されたように良好な硬化性を示し、感光波長域は長波長に拡大される。さらに第2表、第3表より本発明で得られた光硬化性組成物は、絶縁材料、レジスト材料および封層、封止材料として有用であることは明確である。

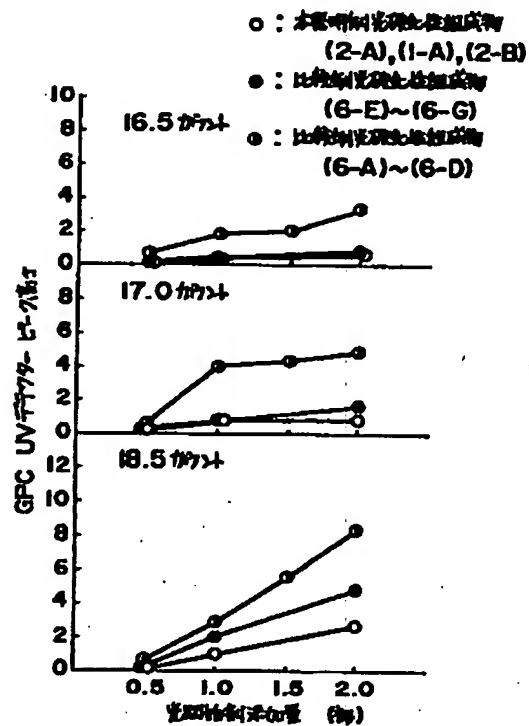
### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例および比較例で得られた光硬化性組成物(2-A)、(1-A)、(2-B)、(6-A)~(6-G)を用いた光硬化物の抽出試験から得た光開始剤分解物の溶出量を光開始剤添加量に対してプロットした図である。

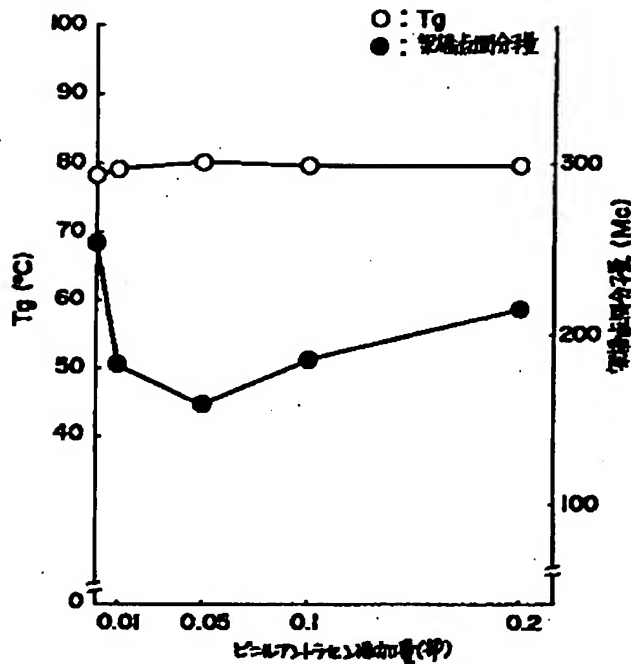
第2図は光硬化性組成物(1-A)~(1-D)および(4)の光硬化物の粘弾性測定から得た $T_g$ と架橋点間分子量( $M_c$ )を増感剤添加量に対してプロットした図である。

第3図は光硬化性組成物(1-A)~(1-D)、

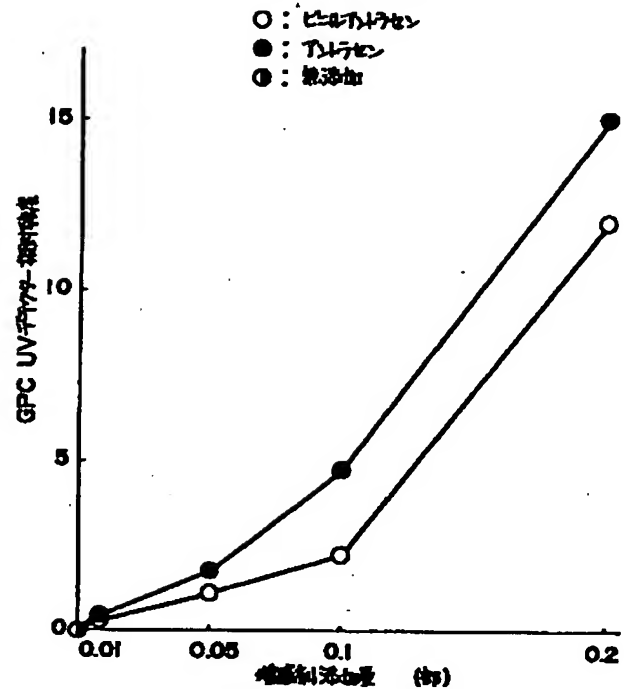
第 1 図



第 2 図



第 3 図



## 手続補正書 (方式)

昭和60年6月24日

特許庁長官 志賀 学 殿

## 1. 事件の表示

昭和60年特許願第33544号

## 2. 発明の名称

光硬化性組成物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

●100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(430) 日本曹達株式会社

## 4. 代理人

●100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

日本曹達株式会社内

電話 (245) 6234

(6286) 伊藤 晴之

岡 所

(7125) 横山 吉典

## 5. 補正命令の日付 (発送日)

昭和60年5月28日

## 6. 補正の対象

明細書の第3頁、第20頁、および第21頁

## 7. 補正の内容

別紙の通り